


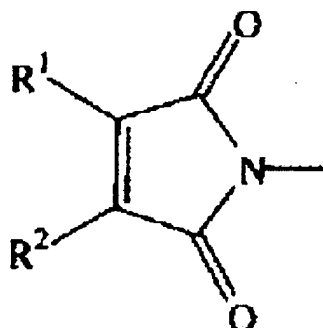
**LAMINATED SHEET**

**Patent number:** JP2001219508  
**Publication date:** 2001-08-14  
**Inventor:** KAMIYA DAISUKE; OKAZAKI EIICHI; MIZUTANI KUNIHICO; TANIGUCHI YOSHIO; TAKAHASHI SHIN  
**Applicant:** TOAGOSEI CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** B32B27/30; B32B7/12; B32B27/00; C09J179/08  
- **european:**  
**Application number:** JP20000032351 20000209  
**Priority number(s):**

**Also published as:** JP2001219508 (A)**Abstract of JP2001219508**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a laminated sheet generating no malodor at production, generating no yellowing and eluate, and excellent in water resistance.

**SOLUTION:** This laminated sheet comprises a plurality of sheets and these sheets are bonded through an active energy beam curable adhesive comprising a polymeric compound containing a cyclic imide group represented by general formula (1) (wherein, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are each independently an alkyl group or one of them is hydrogen atom and the other one of them is an alkyl group or both of them are combined to become a group forming a carbon ring).



.....(1)

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-219508

(P2001-219508A)

(43) 公開日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	特許庁 (参考)
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	Z 4 F 1 0 0
7/12		7/12	4 J 0 4 0
27/00		27/00	D
C 0 9 J 179/08		C 0 9 J 179/08	Z
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-32351 (P2000-32351)

(22) 出願日 平成12年2月9日 (2000.2.9)

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 神谷 大介

愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東亜  
合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 岡崎 栄一

愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東亜  
合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 水谷 邦彦

愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東亜  
合成株式会社名古屋総合研究所内

最終頁に続く

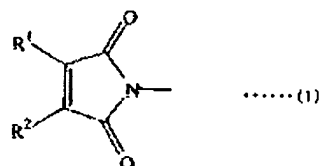
(54) 【発明の名称】 積層シート

(57) 【要約】

【課題】製造時の悪臭がなく、黄変したり溶出物が発生することなく、さらには耐水性に優れた積層シートの提供。

【解決手段】複数層のシートからなり、それらが下記一般式(1)で示される環状イミド基を含有する高分子化合物からなる活性エネルギー線硬化性接着剤を介して接合されている積層シート。

【化1】



【但し、式(1)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立したアルキル基であるか、どちらか一方が水素原子で他方がアルキル基であるか、又は一つとなって炭素環を形成する基である。】

(2)

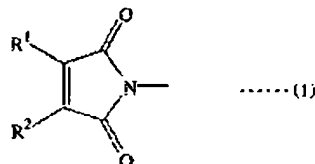
特開2001-219508

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】複数層のシートからなり、それらが下記一般式(1)で示される環状イミド基を含有する高分子化合物からなる活性エネルギー線硬化性接着剤を介して接合されていることを特徴する積層シート。

【化1】



【但し、式(1)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立したアルキル基であるか、どちらか一方が水素原子で他方がアルキル基であるか、又は一つとなって炭素環を形成する基である。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、積層シートに関するものであり、本発明の積層シートは、包装材料、紙等の表面保護又は被覆用に、さらにはICカード及び磁気カードの製造にも好適に使用され得るもので、これら技術分野で実用され得るものである。

【0002】

【従来の技術】積層シートは、様々な用途に使用されており、近年、その性能に対する要求が多様化してきている。近年は、水分による白化や黄変等の問題がなく、人間が直接触れる包装材料や表面保護材料に用いる場合は、異臭や低分子化合物の染み出しのない安全なものが望まれてきている。

【0003】積層シートの製造においては、速硬化性を有する等の理由で、紫外線や可視光線等の活性エネルギー照射を用いて硬化する活性エネルギー線硬化性接着剤が用いられていることが多くなってきている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】活性エネルギー線硬化性接着剤には、活性エネルギー線の照射により接着剤を硬化させるため、光重合開始剤又は光増感剤（以下これらをまとめて光重合開始剤という）を配合する必要がある。光重合開始剤は、その添加量を増加させると硬化が速くなるため、添加量を多くする場合が多い。しかしながら、光重合開始剤は、重合反応を効率的に開始させるために、通常は低分子化合物が使用されるが、当該低分子量の光重合開始剤は活性エネルギー照射時の発熱で蒸発してしまい、悪臭が発生し、作業環境及びシートを汚染する恐れがあった。又、活性エネルギー線硬化性接着剤の硬化物中には、未反応の光重合開始剤、又はその分解物が残存するので、この硬化物に光又は熱が作用した際に、硬化物が黄変したり、悪臭を発生するという問題点もあった。

2

【0005】特に、サーマルヘッド等の高温体が接触する電子機器の被覆に積層シートを使用する場合は、接着剤硬化物層から悪臭の発生が顕著になる。又、活性エネルギー線硬化性接着剤の硬化物は、水中等に放置したり、人体が発散する汗等の触れると、未反応の光重合開始剤が多量にブリードするため、衛生面に問題があった。

【0006】これら光重合開始剤を含む活性エネルギー線硬化性接着剤の欠点を改良するために、光重合開始剤を含まない活性エネルギー線硬化性接着剤として、例えば、特開平11-124403号公報に記載されている特定のマレイミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性接着剤を転用することが考えられる。

【0007】しかしながら、前記公報に記載の接着剤を積層シートの製造に用いた場合、高温水に長時間浸漬した時に、接着剤層が白化したり接着強度が低下して剥離脱離する問題があった。

【0008】本発明者らは、製造時の悪臭がなく、黄変したり溶出物が発生することなく、さらには耐水性に優れる積層シートを見出すため鋭意検討を行なったのである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の環状イミド基を有する高分子化合物からなる活性エネルギー線硬化性接着剤を使用した積層シートを用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。以下、本発明を詳細に説明する。尚、本明細書においては、アクリレート又はメタクリレートを（メタ）アクリレートと表す。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の積層シートは、複数層のシートからなり、それらが特定の活性エネルギー線硬化性接着剤を介して接合されてなるものである。以下、各成分について説明する。

【0011】1. シート

本発明の積層シートの好ましい構成は、硬質で耐熱性、寸法安定性の良い基材シート層と、比較的低温で軟化するヒートシール材シート層からなるものである。ガスバリア性を必要とする用途の場合は、バリア材シート層を設けても良い。又、各シートは、必要に応じて重複して使用しても良い。

【0012】本発明を構成する各シートは、目的に応じて、厚み及び材質等種々のものが使用できる。但し、活性エネルギー線を照射する面に使用するシートは、活性エネルギー線に対する透過性に優れるものが、硬化に要するエネルギーを節約でき好ましい。具体的には、紫外線測定装置により得られるブランクに対する透過率が60%以上であるものが好ましく、より好ましくは80%以上のものであり、特に好ましくは90%以上のもので

(3)

特開2001-219508

3

ある。

【0013】基材シートとしては、ポリエチレンフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、延伸ナイロン、紙、セロファン、ポリメチルペンテン（市販品としては、三井化学社製、商品名「TPX」等がある）、延伸されたポリプロピレン（OPP）及びポリカーボネイトが挙げられ、機械的強度、表面硬度及び耐熱性に優れる点で、PET及びPENが好ましく、それらが2軸延伸されたものがより好ましい。

【0014】ヒートシール材シートとしては、直鎖状低密度ポリエチレン（L-LDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、高圧法低密度ポリエチレン（LDPE）、未延伸ポリプロピレン（CPP）、アイオノマー（Surlyn・A）エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）及びエチレン-アクリル酸共重合体（EAA）等が挙げられ、CPP及びL-LDPEがヒートシール時の接着性及び活性エネルギーの透過性が優れ、経済的にも安価な点から好ましい。

【0015】バリア材シートとしては、ポリビニルアルコール（PVA）、エチレン/ビニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリビリリデン（PDVC）、無機化合物蒸着フィルム、アルミニウム等の金属蒸着フィルム及びアルミ箔が挙げられるが、焼却時の安全性やコストの点からPVA及びEVOHが好ましい。

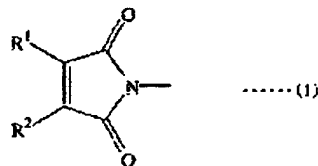
【0016】シートの厚さは、目的に応じて適宜設定すれば良く、好ましくは10～1000μmである。活性エネルギー線を照射する側に使用するシートの厚さとしては、10～100μmが好ましい。

【0017】2. 活性エネルギー線硬化性接着剤

本発明において、各シートを接着するための活性エネルギー線硬化性接着剤は、下記一般式(1)で示される環状イミド基を有する高分子化合物（以下イミド高分子という）を含有するものである。

【0018】

【化2】



【0019】（但し、式(1)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立したアルキル基であるか、どちらか一方が水素原子で他方がアルキル基であるか、又は一つとなって炭素環を形成する基である。）

【0020】本発明における環状イミド基は、2重結合の少なくとも一方にアルキル基が結合した構造を有するものであり、これにより接着剤が保存安定性に優れたものとなり、さらに得られる硬化物は耐水性に優れたものとなる。

4

【0021】環状イミド基を構成するR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>において、アルキル基としては、炭素数4以下のものが好ましい。又、一つとなって炭素環を形成する基としては、基-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-及び基-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-が好ましい。

【0022】当該イミド高分子化合物は、活性エネルギー線の照射により式(1)で示される環状イミド基（以下単に環状イミド基という）が2重結合して、高分子同志を架橋するものである。又、当該環状イミド基は、光重合開始剤の配合なしに、又は少量の配合で、活性エネルギー線の照射により2重結合反応を起こすことができる。

【0023】イミド高分子の分子量としては、500～10万が好ましく、500～3万がより好ましい。重合体の場合は、数平均分子量基準である。イミド高分子の分子量が500に満たないと、接着力が低下する場合があります。他方10万を超えると、接着剤の粘度が高くなり過ぎ、塗工性が低下することがある。尚、本発明において、数平均分子量とは、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、ゲルパーミューエーションクロマトグラフィー（以下GPCと略す）により測定した分子量をポリスチレンの分子量を基準にして換算した値である。

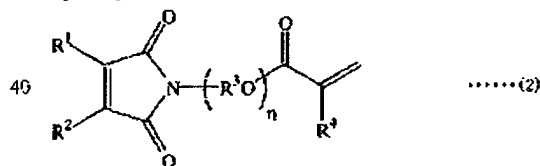
【0024】イミド高分子としては、環状イミド基を有するものであれば種々のものが使用でき、ラジカル重合によって製造された重合体及び重縮合により製造された重合体等が挙げられる。

【0025】1) ラジカル重合により得られる重合体  
ラジカル重合により得られる重合体としては、エチレン性不飽和基及び環状イミド基を有する化合物（以下イミド単量体という）を使用して得られる重合体がある。イミド単量体において、エチレン性不飽和基としては、ビニル基及び（メタ）アクリロイル基等が挙げられ、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

【0026】イミド単量体としては、その製造が容易である点で、下記一般式(2)で表される化合物（以下イミド（メタ）アクリレートという）が好ましい。

【0027】

【化3】



【0028】（但し、一般式(2)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、前記と同様の基である。又、R<sup>3</sup>は炭素数1～6のアルキレン基を表し、R<sup>4</sup>は水素原子又はメチル基を表し、nは1から6の整数を表す。）

【0029】イミド（メタ）アクリレートの中でも、下記一般式(3)及び(4)で表される化合物がより好ましい。

50 【0030】

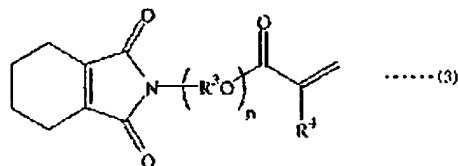
(4)

特開2001-219508

5

5

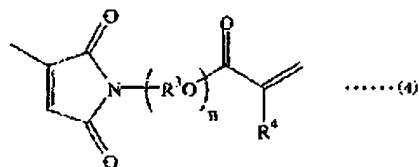
【化4】



【0031】〔但し、一般式(3)において、R'は炭素数1～6のアルキレン基を表し、R<sup>4</sup>は水素原子又はメチル基を表し、nは1から6の整数を表す。〕

【0032】

【化5】



【0033】〔但し、一般式(4)において、R'は炭素数1～6のアルキレン基を表し、R<sup>4</sup>は水素原子又はメチル基を表し、nは1から6の整数を表す。〕

【0034】重合体としては、前記イミド単量体の単独重合体であっても、これと共重合可能なエチレン性不飽和基を含有する単量体（以下その他単量体という）との共重合体であっても良い。

【0035】その他単量体としては、イミド化合物以外のであれば種々のものが使用可能であり、イミド（メタ）アクリレート以外の（メタ）アクリレート；エチレン性不飽和基含有カルボン酸（以下不飽和カルボン酸という）；ビニルエステル；共役ジエン系単量体；（メタ）アクリロニトリル及びα-クロロアクリロニトリル等のシアノ基含有ビニル単量体；塩化ビニル及び塩化ビニリデン等のハロゲン化エチレン性不飽和基含有化合物；イタコン酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステル及びマレイン酸モノブチルエステル等の不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル；アリルアルコール；並びにスチレン及びα-メチルスチレン等のエチレン性不飽和基含有芳香族化合物等が挙げられる。その他単量体は、2種以上を併用したものであっても良い。

【0036】これら単量体を使用するラジカル重合方法としては、従来の製造方法で上記単量体を重合したものであれば良く、具体的には、バルク重合、溶液重合、乳化重合及び懸濁重合等が挙げられる。

【0037】2）重合合により得られる重合体

重合合により得られる重合体は、まず水酸基、カルボキシル基及びイソシアネート基等の官能基を有するポリエステル、ポリアミド、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリ酸無水物、ポリチオエーテル及びポリスルホンアミド等の重合体を製造した後、これと前記官能基と反応する官能基及び環状イミド基を有する化合物を反応させることに

より製造することができる。

【0038】好ましい製造方法としては、次の3つの方法が挙げられる。

①2個以上の水酸基を有する重合体と、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートとを反応させることにより、末端に2個以上のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを製造し、これと環状イミド基を有するアルコールを反応させることにより製造する方法。環状イミド基を有するアルコールは、置換基を有することも有る無水マレイン酸にアミノアルコールを付加環化させることにより得られる。又、環状イミド基を有するアルコールとポリイソシアネートを反応させ、環状イミド基とイソシアネート基を有する化合物を製造し、これと水酸基を有する重合体を反応して製造することもできる。

【0039】②2個以上のカルボキシル基を有する重合体と、環状イミド基を有するアルコールのエステル化反応によって製造する方法。

【0040】③2個以上の水酸基を有する高分子化合物と、環状イミド基を有するカルボン酸とからエステル化反応により製造する方法。ここで環状イミド基を有するカルボン酸は、置換基を有することもある無水マレイン酸に1級アミノカルボン酸を付加環化させることにより得られる。

なお、上記①の方法は、②および③の方法よりも反応速度が早く、収率が高くて簡便に得られる点で優れており、より好ましい製造方法である。

【0041】重合合の形態としては、種々の方法が可能であり、具体的には、バルク重合、溶液重合、乳化重合及び懸濁重合等が挙げられる。

【0042】3）その他の方法により得られる高分子上記以外にも、水酸基、カルボキシル基及びイソシアネート基等の官能基を有する重合体以外的高分子化合物を使用し、これと前記官能基と反応する官能基及び環状イミド基を有する化合物を反応させることにより製造することができる。具体的な製造方法としては、上記3）項で挙げた①～③の方法に準じて製造する方法が挙げられる。

【0043】4）その他の成分

本発明で使用する接着剤は、イミド高分子そのものであっても、イミド高分子の有機溶剤溶液であっても、イミド高分子の水性分散体であっても良い。イミド高分子の有機溶剤溶液又は水性分散体の場合、塗工性に優れる点で固形分20～80重量%のものが好ましい。有機溶剤としては、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、トルエン等の芳香族炭化水素、酢酸エチル等のエステル及びメチルエチルケトン等のケトン等が挙げられる。

【0044】本発明で使用する接着剤には、硬化物の接着性能を高めるため、又は接着剤の感度を調整するため、アクリル系モノマー、オリゴマー等の反応性不飽和

(5)

特開2001-219508

7

基を有する化合物を配合しても良い。反応性不飽和基を有する化合物の配合割合としては、高分子化合物100重量部に対して50重量部以下が好ましく、より好ましくは20重量部以下である。

【0045】接着剤には、硬化物のTgを低下させたり、接着性を高めるために、タッキファイヤーを含有させることもできる。タッキファイヤーとしては種々のものが使用でき、例えば、ロジン系樹脂やアルベン系樹脂等の天然樹脂及びその誘導体、石油樹脂等の合成樹脂を挙げることができる。

【0046】接着剤には、耐熱性及び耐水性を高めるために、高分子化合物の分子間を架橋させる目的で、常温ですみやかに反応する架橋剤を添加して用いても良い。架橋剤としては、多価イソシアネート化合物、ポリオキサゾリン化合物、エポキシ樹脂、アジリン化合物、ポリカルボシイミド化合物及びカップリング剤等が挙げられる。

【0047】接着剤には、着色や接着性を高めるために充てん剤を添加しても良い。充てん剤としては、具体的には、各種シリカ類、染料、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄及びガラス繊維等が挙げられる。

【0048】接着剤の活性エネルギー線による感度を向上させるため、得られる積層シートの性能を害さない範囲で、光重合開始剤又は光増感剤を添加してもよい。

【0049】光重合開始剤又は光増感剤の一例としては、アセトフェノン類、アントラキノン類、チオキサントン類、ベンゾフェノン類、キサントン類、ベンゾインとそのアルキルエーテル類、ケタール類、安息香酸系及びアミン系等がある。これらは、2種以上を組み合わせ

て用いることもできる。

【0050】これら以外にも、消泡剤、染料及び顔料、増粘剤、潤滑剤、成膜助剤、繊維助剤、洗浄剤、帯電防止剤、均染剤、分散安定剤、酸化防止剤、親水性樹脂、ラテックス、湿潤剤及びレベリング改良剤等の接着剤や感圧接着剤で使用される一般的な添加剤を併用することができる。

【0051】3. 積層シートの製造方法

本発明の積層シートは、常法に従えば良く、例えば、以下の公知文献に記載された方法等が挙げられる。

・「最新ラミネート加工便覧」加工研究会発行

具体的には、一方のシートの任意の部分に、常法に従い活性エネルギー線硬化性接着剤を塗布した後、これと

もう一方のシートを重合わせて圧着し、活性エネルギー線を照射する方法等が挙げられる。接着剤として溶媒に溶解又は及び分散した形態のものを使用する場合において、溶媒の浸透及び／又は蒸発が期待出来ないプラスチック等のシートを使用する場合は、シートに接着剤を塗布した後、常法に従い乾燥させた後、もう一方のシートを貼り合わせる方法（ドライラミネーション）が好まし

8

い。又、接着剤中の溶媒を浸透及び／又は蒸発できる紙等のシートを使用する場合は、もう一方のシートを貼り合わせた後に乾燥を行うことができる（ウェットラミネーション）。

【0052】接着剤の塗布方法としては、ロールコーティング、スクリーン印刷、ダイコーティング及びナイフコーティング等が挙げられる。この場合の塗工量は、使用する用途に応じて適宜選択すれば良く、好ましくは0.5～100g/m<sup>2</sup>であり、より好ましくは2～50g/m<sup>2</sup>であり、特に好ましくは4～20g/m<sup>2</sup>である。この量が0.5g/m<sup>2</sup>に満たないと接着力が不足する場合があります。他方100g/m<sup>2</sup>を超えると、塗布乾燥や硬化に時間がかかりコストアップとなることがある。

【0053】活性エネルギー線の照射方法は、従来の活性エネルギー線硬化性接着剤で行われている方法に従えば良い。活性エネルギー線としては、紫外線、X線及び電子線等が挙げられ、安価な装置を使用できることから、紫外線を使用することが好ましい。紫外線を使用する場合の光源としては、超高圧、高圧、中圧又は低圧水銀灯、メタルハライド灯、キセノンランプ、無電極放電ランプ及びカーボンアーク灯等が挙げられ、数秒乃至数分間照射すれば良い。活性エネルギー線の波長としては、効率的に接着剤を硬化できる点で、200～450nmが好ましく、300～370nmがより好ましい。活性エネルギー線の照射は、空気中でも、不活性ガス雰囲気下でも行なうことができる。

【0054】本発明の積層シートは、必要に応じて、本発明で使用する接着剤に加え、その他の接着剤を使用してシートを貼り合わせたものであっても良い。

【0055】本発明の積層シートは、柔軟性を有するものであっても、硬質性のものであっても良い。本発明の積層シートは、種々の用途に使用可能である。具体的には、柔軟性を有するものは、包装材料、紙及びプラスチック等の表面保護材、缶や電子機器等の被覆材等が挙げられる。硬質性のものは、ICカード及び磁気カードの製造に使用することができる。

【0056】

【実施例】以下に、実施例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。尚、各例において、「部」は重量部を、「%」は重量%を意味する。

【0057】○製造例1（接着剤の製造）

攪拌機、温度計、冷却器を備えたフラスコに、室温で、2-アクリロイルオキシエチルテトラヒドロフタルイミド（以下THPIという）5.0g、ブチルアクリレート（以下BAという）60.7g、シクロヘキシルアクリレート（以下CHAという）34.3g及びメチルエチルケトン100gを仕込み、室温置換した後に加熱し、温度が79℃になった時点で、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.0g（以下AIBNという）を

9

仕込み、79℃で8時間攪拌した。その結果、数平均分子量13,000の重合体を50%含有する有機溶剤溶液が得られた。これを接着剤A1という。

【0058】○製造例2（接着剤の製造）

製造例1と同様のフラスコに、セバチン酸と1,6-ヘキサジオールとのポリエステルであるHS-2H-200S【豊国製油（株）製】150gを仕込み、攪拌下に加熱して温度80℃とした後、これにイソシアネートとして1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート【以下HDI、日本ポリウレタン（株）製】25.1gを加えて30分混合した後、ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫【以下DBTLという】0.01gを仕込み2時間反応させた。反応液に、さらに2-ヒドロキシエチルトラコイミド（以下CM-ETA）24.3gを仕込み2時間反応させた結果、数平均分子量2,600の重合体を得た。得られた重合体を、固形分50%となる様メチルエチルケトン（以下MEKという）で溶解した。これを接着剤A2という。

【0059】○製造例3（接着剤の製造）

製造例1と同様のフラスコに、イソシアネートのコロネートL【3モルのトリレンジイソシアネートと1モルのトリメチロールプロパンの反応物、日本ポリウレタン（株）製】80gを攪拌下に加熱して温度70℃とした後、これにDBTL0.01g及びCM-ETA26.4gを仕込み3時間反応させた。反応液に、HS-2H-200S85.4gを仕込み、攪拌下に80℃で3時間反応させた結果、数平均分子量3,900の重合体を得た。得られた重合体を、固形分50%となる様MEKで溶解した。これを接着剤A3という。

【0060】○製造例4（接着剤の製造）

製造例1と同様のフラスコに、HS-2H-200Sの150gを仕込み、攪拌下に加熱して温度80℃とした後、これにHDI25.7gを加えて30分混合した後、DBTL0.01gを仕込み2時間反応させた。反応液に、さらに2-ヒドロキシエチルトラヒドロフタ\*

(5)

特開2001-219508

10

キルイミド（以下THPI）35.7gを仕込み、攪拌下に80℃で2時間反応させた結果、数平均分子量2,600の重合体を得た。得られた重合体を、固形分50%となる様MEKで溶解した。これを接着剤A4という。

【0061】○製造例5（接着剤の製造）

製造例1と同様のフラスコに、トリレンジイソシアネート75gを攪拌下に加熱して温度70℃とした後、DBTL0.01g及びCM-ETA26.4gを仕込み3時間反応させた。反応液に、さらに、ポリカーボネートジオール（数平均分子量1980）215g、ジメチロールプロピオン酸22g及びMEK200gを仕込み、攪拌下に温度80℃で3時間ウレタン化反応させた結果、数平均分子量20,000の重合体を60%含有する有機溶剤溶液を得た。これを接着剤A5という。

【0062】○製造例6（接着剤の製造）

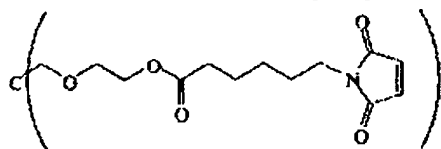
製造例1と同様のフラスコに、無水トラコン酸78.5g、トルエン121.3g、ハイドロキノ（以下HQと略す）0.01gを攪拌しながら仕込み、60℃で均一に溶解させた後、エタノールアミン42.8gを約1時間で滴下し、120～140℃で2.5時間脱水反応を行った。反応液を80℃付近まで冷却して1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸を41.0g及び濃硫酸6.0gを加え、さらに120～140℃で攪拌し、4時間後に反応を終了した。得られた反応混合物を分液ロートへ移し、水、10%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。洗浄後の反応液中のトルエンを減圧下で留去して、淡褐色固体の化合物（分子量782）を得た。得られた化合物を、固形分50%となる様MEKで溶解した。これを接着剤A6という。

【0063】○比較製造例1（接着剤の製造）

下記式(5)で表される化合物を使用し、これを接着剤B1とした。

【0064】

【化6】



.....(5)

【0065】○実施例

基材シートの表面に、乾燥後における接着剤層の厚さが4μmになるように各製造例で得られた接着剤を塗布し、次いで熱風循環式乾燥器にて80℃で20秒間加熱した後に、冷めないうちにヒートシール材シートとを圧着して、それをヒートシール側から120W/cm集光型高圧水銀灯（1灯、高さ10cm）下を10mm/minのコンベアスピードで6パス通過して紫外線を照射した。得られた各積層シートについて、下記に示す方法に

従い、評価を行った。尚、接着力の測定は、積層シートを製造した後、25℃で1時間保存した後に行った。

【0066】○評価

①接着性試験

積層シートのT剥離強度を、23℃、65%RHの条件において、JIS-2-0237に準じて測定した。

【0067】②耐水性

得られた積層シートを、80℃の蒸留水に3日間浸した後に取り出し、目視により観察した。得られた結果を、

(7)

特開2001-219508

11

12

以下の3段階で評価した。

\*×：シート全面に白化あり

○：変化なし

【0068】

△：わずかに白化あり

\* 【表1】

	接着剤 種類	基 材 種類	ヒートシール材 種類	紫外線照射前 (mN/25mm)	紫外線照射後 (mN/25mm)	耐水性
実施 例 1	A 1	PET	EAA	2 2	2 9 0	○
# 2	A 2	OPP	L-LDPE	5	3 4 0	○
# 3	A 2	PET	CPP	3	7 2 0	○
# 4	A 2	ナイロン	L-LDPE	3	8 4 0	○
# 5	A 3	PEN	L-LDPE	5	4 4 0	○
# 6	A 4	PET	L-LDPE	4	5 4 0	○
# 7	A 4	OPP	CPP	5	6 4 0	○
# 8	A 5	PEN	L-LDPE	5	4 4 0	○
# 9	A 6	OPP	L-LDPE	3 5	6 4 0	○
# 10	A 6	PET	L-LDPE	4 3	4 4 0	○
# 11	A 6	PET	L-LDPE	3 2	4 4 0	○
比較 例 1	B 1	PET	L-LDPE	3 2	2 2 0	×

【0069】尚、表1において、シートの略号及び厚さは、以下の通りである。

PET：ポリエチレンテレフタレート（25μm）、OPP：延伸ポリプロピレン（30μm）、PEN：ポリエチレンナフタレート（40μm）、EAA：エチレン-アクリル酸共重合体（40μm）、L-LDPE：直鎖状低密度ポリエチレン（45μm）、CPP：未延伸ポリプロピレン（35μm）

【0070】尚、白色校正板に、製造に用いた基材シー

※トとヒートシール材シートを重ねて置いて標準とし、これと各実施例及び比較例で得られた積層シートを目視で比較したところ、いずれの場合も黄変はほとんど発生していなかった。

【0071】

【発明の効果】本発明の積層シートは、製造時の悪臭がなく、各シートが強い接着力で貼り合わせられ、かつ透明性及び耐水性に優れており、種々の用途に好適に使用することが可能なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 谷口 啓雄

愛知県名古屋市中区船見町1番地の1京亜  
合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 高橋 伸

愛知県名古屋市中区船見町1番地の1京亜  
合成株式会社名古屋総合研究所内

Fターム(参考) 4F100 AK49G AS00B BA02 CB00

DG10A EJ54 GB15A GB41A

JB06 JB14G JL11

4J04G FA191 GA08 JB08 LA01

LA06 LA07 MA09 MA10 MA11

MB03 NA06 NA21